

G. Gratier

Procédés divers d'alcoométrie

On a imaginé un très-grand nombre d'appareils destinés à faire connaître la richesse alcoolique des liquides. L'instrument le plus anciennement employé a été construit par Baumé. Au moment où Baumé construisit son pèse-alcools, on ne connaissait pas encore le moyen d'obtenir ce produit à l'état de pureté parfaite. Baumé avait pris de l'alcool aussi concentré que possible et l'avait soumis à la distillation un très-grand nombre de fois ; il obtint un produit qu'il appela alcool prodigieusement rectifié, et c'est au moyen de cet alcool qu'il construisit son instrument. Cet appareil se composait d'un tube de verre portant à sa partie inférieure deux boules, dont l'une contenait de la grenaille de plomb ou du mercure destiné à lester l'appareil. L'instrument était plongé dans l'eau distillée pure, et on marquait 0 au point d'affleurement, qui devait avoir lieu vers la partie supérieure de la tige. On notait également le point où affleurait l'instrument dans l'alcool supposé pur, puis faisant des mélanges d'eau et d'alcool en quantité connue, et y immergeant l'instrument, on marquait sur la tige les degrés correspondant à la richesse alcoolique. Baumé construisit en outre une table destinée à corriger les erreurs résultant des diverses températures auxquelles on pouvait opérer.

On se servit ensuite de l'aréomètre de Cartier, qui n'est qu'une simple variante du pèse-alcool de Baumé.

Mais Gay-Lussac, célèbre physicien, comprit plus tard combien il serait avantageux d'avoir un instrument donnant immédiatement à une simple lecture la quantité d'alcool, en volumes, que pourraient renfermer les dissolutions alcooliques. C'est alors qu'il construisit son alcoomètre centésimal. Comme on avait trouvé le moyen d'obtenir de l'alcool pur, le problème devenait facile à résoudre : il suffisait de construire un aréomètre à poids constant

et à volumes variables, et de plonger cet instrument dans des mélanges en proportions connues d'eau et d'alcool pur.

Dans la construction de cet instrument, il faut avoir égard à ce fait, que l'eau et l'alcool, en se mélangeant donnent lieu à une diminution de volume très appréciable, c'est-à-dire que si l'on mélange par exemple 100 cc. d'alcool avec 100 cc d'eau, le volume total ne sera pas 200 cc.

Pour construire l'alcoomètre centésimal, on opère de la manière suivante :

On prend un tube de verre de diamètre convenable et on souffle deux boules à la partie inférieure. L'inférieure est plus petite que l'autre ; elle est destinée à contenir du mercure ou de la grenaille de plomb qui aurait pour but de lester l'instrument. On leste celui-ci de façon à ce que en le plongeant dans l'eau distillée pure à la température de 15° ; le point d'affleurement ait lieu à la partie inférieure de la tige ; ce point sera le zéro de l'instrument, puisqu'il correspond à un liquide ne contenant pas trace d'alcool. On prend alors une éprouvette graduée, on y verse 10 cc. d'alcool parfaitement pur et on ~~achève~~ le complète 100 cc. en ajoutant une quantité d'eau distillée suffisante ; comme il y a toujours un certain échauffement par suite du mélange des deux liquides, on laisse refroidir jusqu'à la température de 15° choisie pour la graduation de l'instrument. On marque alors 10 sur la tige de l'instrument ; ce qui signifie que la solution alcoolique contient 10 % d'alcool pur en volumes. On fait ensuite un second mélange avec 20 cc. d'alcool pur et 9.2 d'eau distillée pour compléter 100 cc. et on marque 20 au point d'affleurement. On continue de même avec 30 cc d'alcool et 92. d'eau distillée pour 100 cc., avec 40 cc. et ainsi de suite jusqu'à 90 r. d'alcool pour 100 cc. de mélange. Dans ce dernier cas on marquera 90 au point d'affleurement. Enfin on plonge l'instrument dans l'alcool pur et on marque 100. Il ne reste plus qu'à diviser les intervalles de 10 en 10 en 10 parties égales et l'instrument est gradué.

lui fois, il sera facile maintenant, au moyen de l'alcoomètre centésimal, de déterminer la richesse alcoolique d'une liqueur quelconque, puisque, à la condition d'opérer à la température de 15°. il suffira de lire sur l'instrument pour avoir la richesse en volume.

Comme on n'opère pas toujours à la température de 15°, si cette température est supérieure à 15° l'instrument s'enfonce davantage puisque la densité du liquide diminue ; alors la ~~densité~~ richesse trouvée serait trop forte. Le contraire aurait lieu à une température inférieure à 15°. C'est pour cette raison que Gay-Lussac a construit des tables destinées à faire la correction relative à la température. Une colonne verticale, à gauche, indique les degrés marqués par l'alcoomètre. La ligne horizontale supérieure indique la température. Le point de rencontre de ces deux lignes horizontale et verticale donne la richesse réelle de la liqueur pour la température de 15°. L'alcool dont s'est servi Gay-Lussac n'était pas encore parfaitement pur, c'est pourquoi dans l'alcool absolu l'instrument marque un peu plus de 100°.

Au lieu de faire usage de la table de Gay-Lussac il existe une formule empirique pouvant donner des résultats suffisamment approchés pour les besoins ordinaires de la pharmacie. Cette formule est :

$$x = d \pm 0.4 \times t.$$

x représente la richesse alcoolique, d. le nombre de degrés qu'on lit sur l'instrument et t. le nombre de degrés comptés à partir de +15° ~~température à laquelle on opère~~. On prend le signe + ou le signe −, suivant que la température est inférieure ou supérieure à 15°.

En pharmacie on a souvent besoin de faire des alcools relativement peu concentrés et pour éviter le tâtonnement auquel donne lieu l'alcoomètre, on trouve plus simple de déterminer les poids respectifs d'eau et d'alcool qu'il faut mélanger pour avoir de l'alcool à un titre donné. Pour cela, on a construit une table dans laquelle les divers degrés de l'alcoomètre étant indiqués sur une colonne verticale et exprimant la quantité d'alcool

pour 100 en volumes, en face de ces degrés, se trouvent, ou sur la densité correspondante, ~~à la température de 15°~~. ~~le quo~~ les chiffres indiquant la quantité d'alcool pour 100 en poids correspondant aux degrés marqués. Dans la pratique on fait usage de la formule suivante :

$$x = q \times \frac{o}{m}.$$

x représente la quantité d'alcool du degré supérieur cherché ;

q. la quantité d'alcool d'un degré inférieur à obtenir ;

o, la richesse en centièmes (en poids) de l'alcool à obtenir ;

m. la richesse en centièmes (en poids) de l'alcool à modifier.

Au moyen de cette formule, et en se servant de la table construite pour cet usage, on trouve par exemple que pour obtenir 1000 gr. d'alcool à 60° centésimaux il suffit de mélanger 609 gr d'alcool à 90° avec 391 gr. d'eau distillée.

Connaissant à l'avance la densité correspondante à tous les degrés de l'alcoomètre, on pourrait obtenir la richesse alcoolique d'un liquide en se servant de l'aréomètre de Fahrenheit ; mais ce procédé n'est pas usité dans la pratique.

Cet instrument est un aréomètre à poids variable et à volume constant. On pourrait par exemple déterminer la richesse alcoolique d'un mélange d'eau et d'alcool en opérant comme il suit ;

On commence par prendre le poids de l'instrument sur une balance sensible. Ce poids, étant connu, servira pour toutes les expériences ultérieures. L'instrument, qui est tout de verre et qui porte à sa partie supérieure un plateau destiné à recevoir des poids est lesté de telle façon que, plongé dans l'eau distillée, il n'affleure pas au point marqué sur la tige.

On plonge donc l'instrument dans l'eau distillée, en ayant soin de prendre la température de celle-ci, puis on ajoute un nombre de grammes et de fractions de gramme suffisant pour que l'affleurement ait lieu. Si l'on représente par P le poids de l'instrument, et par P' celui qu'on a dû ajouter pour établir l'affleurement, il est évident que P + P' représentera le poids de l'eau déplacée. On plonge alors l'instrument



dans la liqueur alcoolique, qui devra être à la même température que l'eau distillée (température ambiante) et l'on opère de même après avoir bien essuyé l'aréomètre. Supposons qu'il faille ajouter un poids représenté par P", P + P" représentera le poids d'un volume de liquide égal à celui de l'eau. Pour avoir la densité cherchée, il suffira de diviser le second poids par le premier, et si l'on fait la correction relative à la température, on aura comme formule définitive :

$$D = \frac{P + P''}{P + P'} \delta,$$ δ représentant la densité de l'eau à la température à laquelle on opère.

Cherchant alors dans les tables la densité trouvée, on obtiendra la richesse alcoolique correspondante.

Ce procédé n'est jamais employé dans la pratique. Dans la construction de l'alcoomètre centésimal, il faut avoir soin de prendre un tube de calibre convenable, afin d'éviter autant que possible l'influence de la capillarité.

Les méthodes indiquées précédemment ne peuvent servir à déterminer la richesse alcoolique des liquides quand ceux-ci renferment des matières étrangères, comme des matières colorantes, etc. Le fait se présente fréquemment pour le vin ; aussi a-t-on cherché le moyen de pouvoir déterminer la richesse alcoolique de ce liquide. Il est évident que l'alcoomètre ne donnerait ici que des indications fausses ; aussi tous les prétendus pèse-vins que vendent certains fabricants sont des instruments qui ne méritent même pas de nous arrêter, eu égard à leur inexactitude.

Pour déterminer la richesse alcoolique des vins, Gay-Lussac a construit un petit appareil appelé alambic de Gay-Lussac, appareil modifié légèrement par Mr. Salleron. Il se compose d'un ballon de verre où on place le vin à distiller, celui-ci communique, au moyen d'un tube de caoutchouc avec un petit réfrigérant au dessous duquel on place une éprouvette graduée destinée à recueillir le liquide qui distille. Pour faire l'essai d'un vin, il suffit d'emplir l'éprouvette jusqu'à la division supérieure marquée 1, avec le vin à essayer,

et de verser le tout dans le ballon ; on adapte alors le tube de caoutchouc et plaçant sous le réfrigérant l'éprouvette bien propre, on distille en chauffant avec une petite lampe à alcool jusqu'à ce qu'on ait recueilli un volume de liquide égal au 1/3 du volume du vin employé (l'éprouvette porte une division marquée 1/3 et une autre marquée 1/2.) Pour un vin ordinaire, on a constaté que ~~tout~~ l'alcool avait passé à la distillation quand on avait recueilli le 1/3 du liquide. Si l'on a affaire à un vin très alcoolique, il faudra en recueillir la moitié. L'opération terminée, on remplit d'eau distillée jusqu'à la division supérieure. Plongeant alors dans le liquide l'alcoomètre, en ayant soin de prendre en même temps la température, on aura, au moyen des tables la richesse alcoolique du vin. Il faut se méfier des alcoomètres qui accompagnent ces petits appareils, car ils sont rarement exacts ; avant de s'en servir, il faudra les comparer avec un alcoomètre étalon.

Par ce procédé, on obtient avec assez d'exactitude la richesse alcoolique d'un vin. Les vins doivent contenir au minimum 9 % d'alcool en volume.

On a construit, pour la détermination de la richesse alcoolique des vins, des appareils fondés sur ce principe, que un mélange d'eau et d'alcool entre en ébullition à une température d'autant plus basse qu'il renferme plus d'alcool.

Tel est l'ébullioscope de Malligand. On a remarqué que les matières qui se trouvent dans le vin n'influent pour ainsi dire pas sur la température d'ébullition. Alors on emploie le vin tel quel, sans avoir besoin de retirer l'alcool par distillation.

L'instrument se compose d'une sorte de bouilloire dans laquelle on met le vin à essayer ; le liquide est chauffé latéralement au moyen d'une lampe à alcool et d'un ajutage particulier, la chaleur se communique peu à peu à la masse. L'appareil porte un thermomètre dont le réservoir plonge dans le liquide et dont la tige, recourbée à angle droit porte une graduation particulière destinée à faire connaître la richesse alcoolique.

L'appareil est disposé de telle façon que les vapeurs d'alcool ne puissent s'échapper avant l'ébullition, sans quoi le liquide s'appauvrirait et on aurait des résultats inexacts. Pour faire l'essai d'un vin, il suffit de mettre celui-ci dans l'ap-

farad et de porter lentement à l'ébullition; aussitôt que celle-ci se manifeste on note la température et les indications fournies par l'échelle graduée qui se trouve le long de la tige du thermomètre; on a alors immédiatement la richesse alcoolique du vin. L'instrument se gradue en portant successivement à l'ébullition des mélanges d'eau et d'alcool pur en quantités connues et observant les degrés du thermomètre auxquels l'ébullition correspond.

M. Salleron a imaginé un petit appareil très simple qui est un véritable compte-gouttes et au moyen duquel on peut déterminer la richesse d'un mélange d'eau et d'alcool. Il s'est fondé sur ce principe, que plus un liquide renferme d'alcool, plus il faut de gouttes de ce liquide pour donner un volume déterminé. Ce fait se trouve en rapport avec la tension superficielle des liquides. Par des expériences préalables, on peut déterminer le nombre de gouttes correspondant à des alcools de différents forces, et construire une table qui servira à trouver la richesse alcoolique d'un liquide —.

Analyse spectrale

L'analyse spectrale est la méthode la plus sensible qui existe en analyse. Elle est pour ainsi dire d'une sensibilité illimitée, puisque des quantités infinitésimales de soude, par exemple, peuvent être décelées par ce procédé. MM. Kirchhoff et Bunsen ont amené cette méthode à un haut degré de perfection et c'est avec elle qu'on a pu découvrir des métaux extrêmement rares dont on ne soupçonnait même pas l'existence. L'indium, le cæsium, le rubidium, etc, ont été découverts par ce procédé. Il n'y a pas bien longtemps que M. Lecoq de Boisbaudran a découvert dans des résidus de blendes un nouveau métal, le Gallium, qui possède des propriétés très-intéressantes. Un grand nombre des travaux de ce savant ont été exécutés à l'École de Pharmacie. Tout récemment on a annoncé l'existence de nouveaux métaux, le Philippium, par exemple, et il n'est pas douteux que la chimie ne s'enrichira de jour en jour, ayant sous la main une pareille méthode d'investigation.

L'appareil en usage est appelé spectroscope ; il a été construit pour la première fois par MM. Kirchoffer Bunsen. Ces savants ont exécuté leurs premières recherches sur des résidus d'eaux minérales, et c'est ainsi qu'ils sont arrivés à découvrir des corps très rares.

Lorsqu'un rayon de lumière tombe sur un prisme, cette lumière est décomposée et si l'on reçoit sur un écran le faisceau de lumière qui sort du prisme, on observe qu'il présente les diverses teintes de l'arc en ciel. Les rayons lumineux, en traversant le prisme subissent une déviation en rapport avec l'indice de réfraction de la substance et comme les différents rayons qui constituent la lumière blanche sont inégalement réfrangibles, il en résulte un assemblage de couleurs auquel on a donné le nom de spectre. Les spectres produits par les différentes lumières ne sont pas identiques ; il y a des spectres continus et des spectres discontinus. Le spectre solaire présente un grand nombre de raies obscures qui indiquent l'existence de certains métaux dans cet astre. On suppose que le soleil est formé d'un noyau obscur à la surface duquel se trouve une atmosphère d'hydrogène extrêmement incandescente.

Le spectroscope est constitué surtout par un prisme bien limpide fixé sur une plate forme placée au centre de l'appareil. L'instrument se compose de deux lunettes et d'un micromètre. Il y a une lunette objective, et une autre appelée collimateur. La lunette objective est formée d'une petite lunette de Galilée avec bouton spécial pour la mise au point. ~~cette lunette présente à son foyer~~ Le collimateur présente une fente que l'on peut agrandir ou diminuer à volonté au moyen d'une vis et en outre un petit prisme à réflexion totale qui peut se placer devant la fente et qui servira dans des circonstances particulières. Devant le collimateur se place la lumière que l'on veut observer. La lunette à micromètre présente, tracées sur une lame de verre, des graduations excessivement fines qui servent de points de repère pour les expériences. Devant cette lunette se place une source de lumière, et l'appareil est combiné de telle façon que par une position convenable des pièces de l'appareil on peut apercevoir dans la lunette les divisions du micromètre en même



temps que le spectre lui-même. Les trois lumières doivent se trouver dans un même plan horizontal, et parfaitement perpendiculaire aux arêtes du prisme. Ceci fait, si l'on ~~place~~ dispose l'appareil pour l'expérience, en plaçant une lumière devant le micromètre et une flamme incolore (bec de Bunsen p.ex) devant le collimateur, on apercevra, l'appareil étant convenablement réglé, un spectre en regardant dans la lunette objective. Ordinairement, on s'arrange de façon que la division 100 du micromètre corresponde avec la raie D du sodium. Pour faire les essais, on immerge des fils de platine dans les solutions que l'on veut observer et on porte ceux-ci au moyen d'un support dans la flamme du bec Bunsen. Le métal se volatilisant (nous parlons ici des métaux alcalins) par suite de la chaleur à laquelle il est soumis, le spectre aura immédiatement une ou plusieurs raies en rapport avec les métaux observés. Du chlorure de sodium, par exemple, donnera une raie brillante, jaune, correspondant avec la raie D (Raies de Fraünhöfer). Le potassium, le baryum, le strontium etc. seront immédiatement reconnus par ce moyen. Toutefois, il est à noter que le sodium masque la raie du potassium, mais on pourra observer la coloration propre au potassium en interposant un verre bleu qui arrêtera la couleur produite par le sodium.

L'analyse spectrale est une méthode extrêmement précieuse, mais il ne faut pas en exagérer l'importance. Les métaux alcalins n'offrent qu'un ~~certain~~ très-petit nombre de raies qui sont caractéristiques, ~~[illegible]~~ Mais quand on s'éloigne des métaux alcalins, qu'on arrive par exemple au fer ou aux métaux voisins, le nombre des raies se complique d'une façon extraordinaire et il devient alors très-difficile de distinguer les raies propres à chacun de ces métaux, car elles finissent par se confondre les unes avec les autres.

Les différents corps en ignition fournissent des spectres divers, suivant les métaux qui les contiennent. On a pu arriver avec ce procédé à connaître les métaux qui existent dans la

soleil et dans les étoiles. ~~Cha~~ A chacun des métaux qui entrent dans ces astres, correspond une ~~bande~~ raie obscure dans le spectre qu'ils peuvent fournir. Mais d'après des recherches récentes, en égard à la combinaison de différents spectres les uns avec les autres, il est supposable qu'il peut exister dans le soleil par exemple d'autres métaux que ceux qui sont indiqués par les raies obscures du spectre solaire.

Les métaux en incandescence produisent des spectres continus par exemple une masse métallique chauffée au rouge blanc.

Le spectre du gaz d'éclairage est peu visible. c'est pourquoi au premier abord il semble continu.

On a tiré un très-grand parti de l'analyse spectrale au sujet de certaines recherches importantes. Beaucoup de substances, examinées au spectroscope fournissent ce qu'on appelle des bandes d'absorption. On a pu ainsi découvrir des traces très-faibles de sang, en toxicologie, en se fondant sur ce fait, que l'hémoglobine fournit deux bandes obscures, placées entre les raies D et E de Fraünhofer. Si l'on réduit l'hémoglobine, les deux bandes se réunissent en une seule qui occupe une position intermédiaire. On pourrait confondre avec l'hémoglobine : la cochenille, ~~car~~ cette substance fournit deux ~~raies~~ bandes obscures comme l'hémoglobine, et ayant une situation à peu près identique ; mais on distinguera facilement la cochenille de l'hémoglobine en ce que, traitée par les agents réducteurs elle ne fournira pas la bande unique de l'hémoglobine.

Le spectre de la chlorophylle présente quelque chose d'intéressant au point de vue de la pharmacie ; et on a pu, par l'examen de diverses teintures pharmaceutiques constater la plus ou moins grande ancienneté de ces teintures.